



THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **IDEMURA, Satoshi, et al.**

Group Art Unit: **1712**

Serial No.: **10/693,693**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **October 27, 2003**

P.T.O. Confirmation No.: **8680**

For. **EPOXY RESIN COMPOSITION**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: February 11, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-317672, filed October 31, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,
HANSON & BROOKS, LLP

Donald W. Hanson
Attorney for Applicants
Reg. No. 27,133

DWH/rmp

Atty. Docket No. **031249**
1725 K Street, N.W. Suite 1000
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

OSP15041~15045
US15041 1/1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

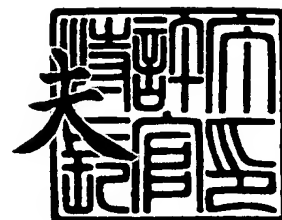
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 6 7 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 7 6 7 2]

出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 3 8 0 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX020311

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 59/40
C08G 59/42
C08G 59/68

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市君塚 5 - 2 3 - 1 - 2 0 3

【氏名】 山田 雅生

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市染井野 5 - 4 7 - 1

【氏名】 出村 智

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市染井野 5 - 2 1 - 2

【氏名】 高橋 勝治

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03(5203)7758

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1



【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

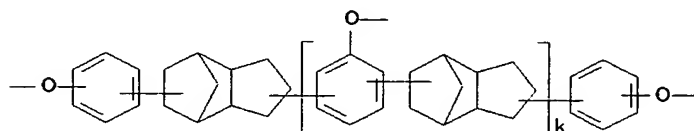
【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子鎖末端にアリールオキシカルボニル基を有する、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルを含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記芳香族多価ヒドロキシ化合物残基が、下記式（１）～（４）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

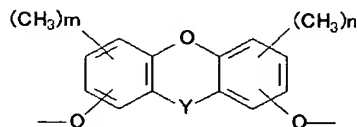
【化 1】



（１）

（式（１）中、 k は 0 または 1 である。）

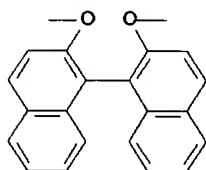
【化 2】



（２）

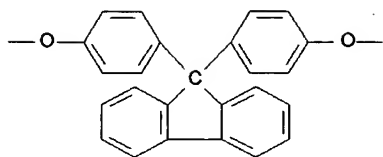
（式（２）中、 Y は酸素原子、メチレン基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ビフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、または該フェニル基、該ナフチル基、あるいは該ビフェニル基に更に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が核置換したメチレン基を表す。 n および m は、各々 1 ～ 3 の整数を表す。）

【化 3】



(3)

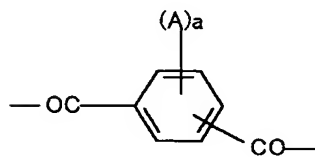
【化4】



(4)

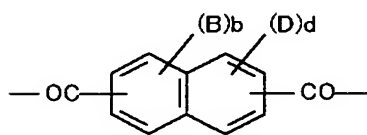
【請求項2】 前記芳香族多価カルボン酸残基が、一般式(5)～(7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、前記アリールオキシカルボニル基のアリール基が、一般式(8)～(10)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種のアリール基である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化5】



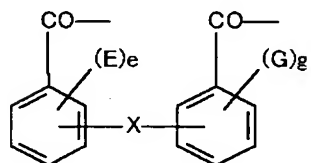
(5)

【化6】



(6)

【化7】

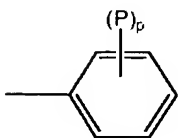


(7)

(式中A、B、D、E、Gは置換基であり、各々炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、またはハロゲン原子を表す。a、e、gは各々0～4の整数を示し、b、dは各々0～3の整数を表す。Xは単結合、-S-、-O-

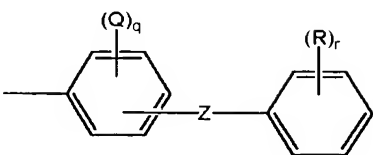
—、—CO—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、または—SO₂—を表す。)

【化 8】



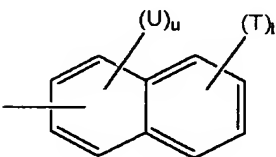
(8)

【化 9】



(9)

【化 10】



(10)

(式中、P、Q、R、T、Uは置換基であり、各々炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表す。p、rは0～5の整数、q、tは0～4の整数、uは0～3の整数を表す。Zは単結合、—O—、—CO—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、または—SO₂—を表す。)

【請求項3】 前記アリールオキシカルボニル基が、 α -ナフチルオキシカルボニル基、 β -ナフチルオキシカルボニル基、ビフェニル-2-オキシカルボニル基、ビフェニル-4-オキシカルボニル基、およびp-クミルフェニルオキシカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記芳香族多価カルボン酸残基が、イソフタロイル基およびテレフタロイル基である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 前記ポリエステルの数平均分子量が550～7000である

請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物であって、ガラス転移温度が 160℃ 以上であり、かつ、1 GHz における誘電正接が 5.0×10^{-3} 未満であることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物。

【請求項 7】 吸湿による誘電正接の変化率が、40% 以下である請求項 6 に記載のエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低い誘電正接と高い耐熱性を有する硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物、およびその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の情報通信量の増加にともない高周波数帯域での情報通信が盛んに行われるようになり、より優れた電気特性、なかでも高周波数帯域での伝送損失を低減させるため、低い誘電正接を有する電気絶縁材料が求められている。従来、電気絶縁材料としては、電気特性、機械特性、接着性などに優れたエポキシ樹脂が用いられていたが、従来のエポキシ樹脂は、硬化剤としてアミン化合物、フェノール化合物などの活性水素を有する化合物が使用されており、これら硬化剤によりエポキシ樹脂を硬化させた場合には、エポキシ基とこれら活性水素との反応によって極性の高いヒドロキシ基が生じるため誘電正接を低くすることが困難であった。

【0003】

エポキシ樹脂を硬化させた際に極性の高いヒドロキシ基を生じさせない方法として、カルボン酸と芳香族ヒドロキシ化合物とからなるエステル化合物の有するエステル結合が、エポキシ基に対して高い反応活性を持つことを利用し、多官能性の該エステル化合物をエポキシ樹脂の硬化剤として使用する試みがなされている（例えば、特許文献 1 参照。）。該エステル化合物を硬化剤としてエポキシ樹脂を硬化させた場合には、極性の高いヒドロキシ基を生じることがないため、得

られる硬化物は低い誘電正接を示す。このようなエステル化合物として、フタル酸やトリメリット酸とフェノール類とのエステル化合物、安息香酸類とビスフェノール A やビスフェノール S とのエステル化合物、あるいは、安息香酸類とフェノール樹脂とのエステル化合物などが知られている。

【0004】

しかし、これらエステル化合物は、活性の高いエステル結合が分子または分子鎖の末端にしか存在しないため、得られるエポキシ樹脂硬化物の架橋密度が高くならず、また、硬化物内部で水素結合が形成されることもないので、鉛フリーの半田加工に耐え得る高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂硬化物が得られなかった。なかでも、安息香酸と芳香族ヒドロキシ化合物とのエステルを硬化剤として使用したエポキシ樹脂硬化物は、硬化反応により生成した安息香酸エステル結合が、吸湿によって加水分解したときに、低分子量のカルボン酸である安息香酸が遊離するため、該エポキシ樹脂硬化物は高湿度の環境下で誘電正接が増大するという問題があった。

【0005】

エポキシ基に対して高い反応活性を持つエステル化合物のなかで、高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂硬化物を与えるエステル化合物としては、分子鎖を形成する全てのエステル結合がエポキシ基に対して反応活性を有する多官能性ポリエステル、例えば、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジヒドロキシ化合物とから得られる多官能性ポリエステル（例えば、特許文献 2 参照。）が知られている。このような多官能性ポリエステルを硬化剤として使用してエポキシ樹脂を硬化させた場合には、分子鎖を形成する全てのエステル結合が硬化反応に関与できるので、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が高くなり、ガラス転移温度を高くすることができる。

【0006】

しかし、前記多官能性ポリエステルは、分子鎖の両末端が極性の高いヒドロキシ基、またはカルボキシ基であるため、該ポリエステルによりエポキシ樹脂を硬化させた場合には、ヒドロキシ基が硬化物中に残存するうえに、カルボキシ基がエポキシ基と反応してヒドロキシ基を生成するため、エポキシ樹脂硬化物の誘電

正接を低くすることが困難であった。また、未反応のカルボキシ基が硬化物中に残存すると、吸湿による加水分解により、該カルボキシ基を有する低分子量の芳香族ジカルボン酸が遊離し、高湿度の環境下で誘電正接が増大するという問題があった。さらに、芳香族ジカルボン酸や芳香族ジヒドロキシ化合物として、嵩高い構造を持たないフタル酸類やビスフェノール類などを使用した場合には、得られるポリエステルが結晶化しやすく、該ポリエステルを含有したエポキシ樹脂組成物の溶媒への溶解性が十分に得られないという問題があった。

【0007】

また、芳香族多価カルボン酸と芳香族多価ヒドロキシ化合物とから得られる、両末端にヒドロキシ基を有するポリエステルの、ヒドロキシ基をモノカルボン酸でエステル化したポリエステル（例えば、特許文献3参照。）は、上記多官能性ポリエステルと同様に、分子鎖を形成する全てのエステル結合が硬化反応に関与できるので、ガラス転移温度を高くでき、かつ分子鎖末端のヒドロキシ基をモノカルボン酸でエステル化しているため、エポキシ樹脂を硬化させた際に極性の高いヒドロキシ基を生じることがない。

【0008】

しかしながら、該ポリエステルは分子鎖末端がアルキルカルボニルオキシ基、あるいはアリールカルボニルオキシ基であるため、該ポリエステルを硬化剤として用いた場合には、上記した安息香酸エステルを用いた場合と同様に、加水分解により容易に低分子量のカルボン酸が遊離し、誘電正接が低くならず、高湿度の環境下では誘電正接が増加するという問題があった。

【0009】

このように、従来のエステル化合物を硬化剤として使用したエポキシ樹脂組成物は、溶媒への溶解性が十分でなく、鉛フリーの半田加工に耐えうる耐熱性と、今後のさらなる情報通信量の増加に対応した高周波通信用絶縁材料用途として必要な、十分に低い誘電正接とを実現できる硬化物を与えるものではなかった。

【0010】

【特許文献1】

特開昭62-53327号公報

【特許文献2】

特開平5-51517号公報

【特許文献3】

特開平10-101775号公報

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、高いガラス転移温度と低い誘電正接を有するエポキシ樹脂硬化物、および、該硬化物を与え、かつ溶媒への溶解性に優れるエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、分子鎖末端にアリアルオキシカルボニル基を有し、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルをエポキシ樹脂の硬化剤として使用する。該ポリエステルの分子鎖を形成する全てのエステル結合が架橋点となり得るため、これをエポキシ樹脂硬化剤として使用した場合、硬化物は高い架橋密度を有し、また、硬化時に極性の高いヒドロキシ基を形成することがないため、得られるエポキシ樹脂硬化物は、高いガラス転移温度と低い誘電正接とを兼備する。さらに、該エポキシ樹脂硬化物は架橋点のエステル結合が加水分解されても誘電正接を増大させる低分子量のカルボン酸が遊離せず、高湿度の環境下でも低い誘電正接を示す。また、芳香族多価ヒドロキシ化合物として、芳香環や脂環式構造を分子内に複数有する嵩高い化合物を使用するため、ポリエステルの分子鎖の結晶化が抑えられ、該ポリエステルを含有するエポキシ樹脂組成物は溶媒への溶解性に優れる。

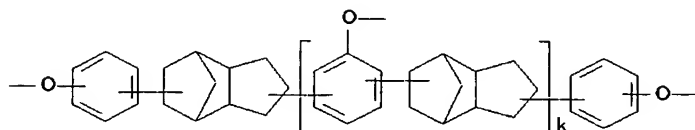
【0013】

すなわち本発明は、分子鎖末端にアリアルオキシカルボニル基を有する、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルを含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記芳香族多価ヒドロキシ化合物残基が、下記式(1)～(4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であるエポキシ樹脂組成物を提供し、該エポキシ樹脂組成物の硬化物であ

って、ガラス転移温度が160℃以上であり、かつ、1GHzにおける誘電正接が 5.0×10^{-3} 未満であるエポキシ樹脂硬化物を提供することによって上記課題を解決した。

【0014】

【化11】

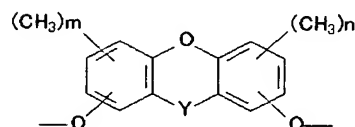


(1)

(式(1)中、kは0または1である。)

【0015】

【化12】

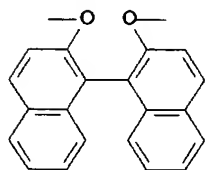


(2)

(式(2)中、Yは酸素原子、メチレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ビフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、または該フェニル基、該ナフチル基、あるいは該ビフェニル基に更に炭素数1～4のアルキル基が核置換したメチレン基を表す。nおよびmは、1～3の整数を表す。)

【0016】

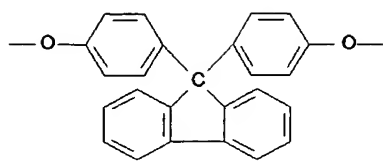
【化13】



(3)

【0017】

【化 14】



(4)

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、および硬化促進剤を含有する。

【0019】

本発明に使用するエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限されず、例えば、クレゾールノボラック、フェノールノボラック、 α -ナフトールノボラック、 β -ナフトールノボラック、ビスフェノールAノボラック、ビフェニルノボラック、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(ビスフェノールフルオレン)、ジヒドロキシナフタレンなどの多価フェノールのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエニルジフェノールとエピクロロヒドリンとから得られるジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンジオールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、トリフェニル型エポキシ樹脂、テトラフェニル型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール、水添ビスフェノールAなどのアルコール系のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロ無水フタル酸やダイマー酸などを原料としたグリシジレステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンなどのアミンを原料としたグリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ベンゾピラン型エポキシ樹脂、およびそれらの混合物などが挙げられる。

【0020】

なかでも、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフ

トールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニル型エポキシ樹脂、テトラフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、および臭素化エポキシ樹脂を使用すると、耐熱性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物が得られる。

【0021】

本発明においては、エポキシ樹脂の硬化剤として、分子鎖末端にアリールオキシカルボニル基を有する、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルであって、該芳香族多価ヒドロキシ化合物が上記式(1)～(4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であるポリエステル（以下、該ポリエステルを単に「ポリエステル(A)」と略記する。）を使用する。

【0022】

該ポリエステル(A)の有するエステル結合は、エポキシ基に対して高い反応活性を有するため、エポキシ樹脂の硬化剤として好適に用いることができ、ポリエステル(A)を硬化剤として使用した場合には極性の高いヒドロキシ基を生じることがなく、得られるエポキシ樹脂硬化物は低い誘電正接を示す。さらに、ポリエステル(A)は分子鎖末端がアリールオキシカルボニル基であることから、得られるエポキシ樹脂硬化物の架橋点のエステル結合が吸湿によって加水分解されても、誘電正接を増大させる低分子量のカルボン酸が遊離せず、得られるエポキシ樹脂硬化物は高湿度条件下においても低い誘電正接を示す。また、ポリエステル(A)は、エポキシ基に対して反応活性を持つエステル結合を分子鎖内部にも有するため、ポリエステル(A)を硬化剤として使用したエポキシ樹脂硬化物は架橋密度が高く、ガラス転移温度が高い。また、上記式(1)～(4)で表される基はいずれも嵩高い芳香環や脂環式構造を分子内に複数有するため、ポリエステル(A)は分子鎖の結晶化が抑えられ、有機溶媒中への溶解性に優れることから、該ポリエステル(A)を含有するエポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解させる際や、ワニス进行调整する際に、使用する溶媒量が少量でよい。

【0023】

本発明に使用するポリエステル (A) は、例えば、芳香族多価カルボン酸と芳香族多価ヒドロキシ化合物とを重縮合させ、両末端にカルボキシ基を有するポリエステルを合成しておき、該カルボキシ基を芳香族モノヒドロキシ化合物でエステル化して得られる。該ポリエステル (A) は、上記脱水エステル化反応以外にエステル交換反応やショッテン・バウマン反応によって製造することもできる。例えば、エステル交換反応では、芳香族多価ヒドロキシ化合物と芳香族モノヒドロキシ化合物を無水酢酸によりアセチル化した後、芳香族多価カルボン酸とをアシドリシスさせることによりポリエステル (A) が得られる。

【0024】

ショッテン・バウマン反応を利用する場合、該反応を界面で行わせる界面重縮合法と、均一溶液中で行わせる溶液重縮合法とがある。界面重縮合法では、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物を含む有機溶液相と、芳香族多価ヒドロキシ化合物、および芳香族モノヒドロキシ化合物を含む水相とを接触させ、酸捕捉剤の共存下で界面重縮合させることによりポリエステル (A) が得られる。また、溶液重縮合法では、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物を含む溶液と、芳香族多価ヒドロキシ化合物と芳香族モノヒドロキシ化合物を含む溶液とを、酸捕捉剤の存在下で混合し、脱ハロゲン化水素反応させることでポリエステル (A) が得られる。

【0025】

前述したように、ポリエステル (A) は、芳香族多価カルボン酸、芳香族多価ヒドロキシ化合物、および芳香族モノヒドロキシ化合物の脱水エステル化反応によっても得られるが、一般に芳香族ヒドロキシ化合物の反応性は低いので、前記エステル交換反応、あるいはショッテン・バウマン反応を利用するのが好ましい。

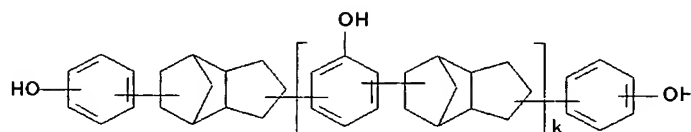
【0026】

以下、ショッテン・バウマン反応を利用する製造方法を例として、本発明に使用するポリエステル (A) について具体的に説明する。ポリエステル (A) の製造に使用する芳香族多価ヒドロキシ化合物としては、上記式 (1) ~ (4) で表される基を与える化合物であり、具体的には下記式 (11) ~ (14) で表され

る芳香族多価ヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0027】

【化15】

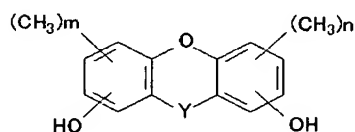


(11)

(式(11)中、kは0または1である。)

【0028】

【化16】

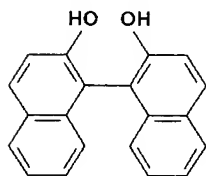


(12)

(式(12)中、Yは酸素原子、メチレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ビフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、または該フェニル基、該ナフチル基、あるいは該ビフェニル基に更に炭素数1～4のアルキル基が核置換したメチレン基を表す。nおよびmは、1～3の整数を表す。)

【0029】

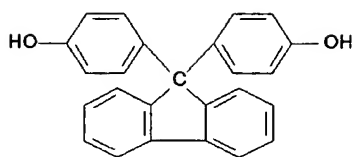
【化17】



(13)

【0030】

【化 18】



(14)

上記式(11)～(14)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物のなかでも、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物を使用して得られるポリエステル(A)を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物は、構造中に疎水性の脂環式構造を有するため、吸水が少なく、高湿度環境下においても安定な誘電特性を示す。

【0031】

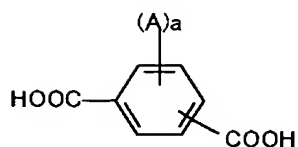
ただし、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物のうちkの平均値が0.2を越えるものは、溶媒に溶解してポリエステルを合成する際にゲル化が生じるおそれがあるため、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物を使用する場合には、kの平均値が0～0.2の範囲にあるものを使用するか、あるいは、式(12)～(14)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物と混合して使用することが好ましい。式(12)～(14)で表される芳香族ヒドロキシ化合物と共に使用する場合には、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物の使用量をkの値に応じて適宜調整する必要があり、例えば、kが1の場合には、ポリエステル(A)を合成する際の式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物の使用量は、使用する芳香族多価ヒドロキシ化合物全量に対して20mol%以下とすることが好ましい。

【0032】

シュotten・バウマン反応を利用してポリエステル(A)を製造する場合においては、芳香族多価カルボン酸は酸ハロゲン化物の形で使用する。ここで使用する酸ハロゲン化物のハロゲンとしては、塩素、または臭素を使用するのが一般的である。酸ハロゲン化物の形で使用する芳香族多価カルボン酸としては、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、あるいは、下記一般式(15)～(17)で表される芳香族多価カルボン酸などが挙げられる。

【0033】

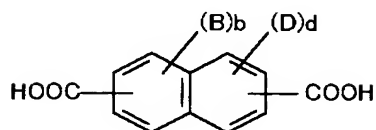
【化19】



(15)

【0034】

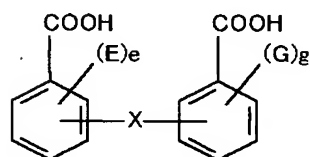
【化20】



(16)

【0035】

【化21】



(17)

【0036】

(一般式(15)～(17)中A、B、D、E、Gは置換基を表し、各々炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、またはハロゲン原子を表す。a、e、gは各々0～4の整数を表し、b、dは各々0～3の整数を示す。A～Gで表される置換基は、それぞれ、すべて同一であっても異なってもよい。Xは単結合、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-SO_2-$ を表す。)

【0037】

上記芳香族多価カルボン酸のなかでも、一般式(15)～(17)で表される芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物から得られるポリエステル(A)は各種溶媒に対して優れた溶解性を示し、また、該ポリエステル(A)を硬化剤として

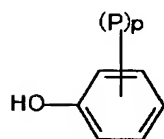
使用したエポキシ樹脂硬化物は、高いガラス転移温度、低い誘電正接を示す。一般式 (15) ~ (17) で表される芳香族多価カルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-, 2, 3-, あるいは 2, 6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。なかでも、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物を使用して得られるポリエステル (A) は、特に各種溶媒への溶解性に優れる。

【0038】

芳香族モノヒドロキシ化合物としては、下記一般式 (18) ~ (20) で表される芳香族モノヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0039】

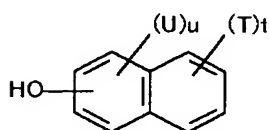
【化22】



(18)

【0040】

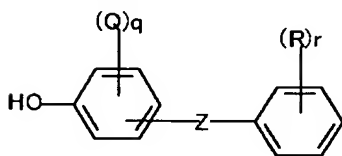
【化23】



(19)

【0041】

【化24】



(20)

【0042】

(一般式 (18) ~ (20) 中、P、Q、R、T、Uは置換基を表し、各々炭素

数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表す。p、r は 0～5 の整数、q、t は 0～4 の整数、u は 0～3 の整数を示す。P～U で表される置換基は、それぞれ、すべて同一であっても異なってもよい。Z は単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-SO_2-$ を表す。)

【0043】

一般式 (18) ～ (20) で表される芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3、5-キシレノール、*o*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、2-ベンジルフェノール、4-ベンジルフェノール、4-(α -クミル)フェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられる。なかでも、 α -ナフトール、 β -ナフトール、*o*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、4-(α -クミル)フェノールを使用したポリエステル (A) を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物は特に低い誘電正接を有する。

【0044】

ポリエステル (A) を界面重縮合法により製造する場合の有機溶液相に用いる溶媒としては、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物を溶解し、酸ハロゲン化物に不活性で、かつ水と非相溶の溶媒であればよく、例えば、トルエン、ジクロロメタンなどが挙げられる。水相には芳香族多価ヒドロキシ化合物と酸捕捉剤であるアルカリを溶解する。

【0045】

溶液重合法により製造する場合に用いる溶媒としては、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物、芳香族多価ヒドロキシ化合物、および芳香族モノヒドロキシ化合物を溶解し、かつ、酸ハロゲン化物に不活性な溶媒であればよく、トルエン、ジクロロメタンなどが使用できる。また、重縮合反応に使用する酸捕捉剤としては、ピリジンやトリエチルアミンなどを使用することができる。

【0046】

得られたポリエステル (A) は、洗浄や再沈殿などの操作によって精製し、不純物含有量を低減することが好ましい。ポリエステル (A) 中にモノマー、ハロ

ゲンイオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、あるいは塩類などの不純物が残存すると、誘電正接を増大させる要因となる。

【0047】

ポリエステル (A) のポリスチレン換算の数平均分子量は550～7000の範囲にあることが好ましい。数平均分子量が550未満であると、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が十分に高くないため、ガラス転移温度に及ぼす効果が不十分となり、7000を越えると、溶媒へ溶解した際にゲル化が生じる場合がある。

【0048】

本発明に使用する硬化促進剤としては、公知慣用のエポキシ樹脂硬化促進剤を用いることができる。例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどの有機ホスファイト化合物、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -ウンデセン-7 (以下、DBUと略記する。) などのアミン化合物およびDBUとテレフタル酸や2, 6-ナフタレンジカルボン酸との塩、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩、3-フェニル-1, 1-ジメチル尿素、3-(4-メチルフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、クロロフェニル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(3, 4-ジクロルフェニル)-1, 1-ジメチル尿素などの尿素化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ、カリウムフェノキシドやカリウムアセテートなどのクラウンエーテ

ルの塩などが挙げられ、これらは単独あるいは複数で用いることができる。これらの中でもイミダゾール化合物が好ましく用いられる。

【0049】

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂とポリエステル (A) との配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 mol に対して、ポリエステル (A) 中のアリアルオキシカルボニル基が 0.15 ~ 5 mol となる配合量が好ましく、0.5 ~ 2.5 mol となる配合量であればさらに好ましい。ポリエステル (A) の配合量が該範囲外であると、ポリエステル (A) によるエポキシ樹脂の硬化反応が十分に進行せず、誘電正接やガラス転移温度に及ぼす効果が不十分になる。

【0050】

硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂 100 質量部に対して、0.01 ~ 5 質量部の範囲であることが好ましい。硬化促進剤の配合量が 0.01 質量部未満であると硬化反応速度が遅くなり、5 質量部より多いとエポキシ樹脂の自己重合が生じてポリエステル (A) によるエポキシ樹脂の硬化反応が阻害されることがある。

【0051】

本発明のエポキシ樹脂組成物は公知慣用の熱硬化法により硬化させ、成型することができる。例としては、本発明のエポキシ樹脂組成物と溶媒とを均一に混合し、該混合液を任意の型に注入し、加熱して硬化させる方法、あるいは、本発明のエポキシ樹脂組成物と溶媒とを均一に混合したワニス进行调整し、該ワニスを基材に塗布、型に注入、あるいはガラス布基材に含浸させ、加熱乾燥により溶媒を除去し、樹脂を予備硬化させた後、再度加熱しながら加圧成型する方法などが挙げられる。

【0052】

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用する溶媒は、用いるエポキシ樹脂の種類によって異なるが、エポキシ樹脂、ポリエステル (A) および硬化促進剤を均質に溶解できるものであればよい。例としては、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド

などのアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アニソールなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのモノエーテルグリコール系溶媒などが挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。

【0053】

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物のうち、160℃以上のガラス転移温度を有し、かつ、線熱膨張係数が $60 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満であり、300℃の半田浴への浸漬試験においても溶融しないエポキシ樹脂硬化物は、加熱にともなう寸法変化が少ない。さらに、1GHzにおける誘電正接が 5.0×10^{-3} 未満のものは、半導体封止剤などの高周波通信用の絶縁材料に好適に用いることができる。また、121℃、2時間のプレッシャークッカーテスト後の、吸湿による誘電正接の変化率が40%以下のエポキシ樹脂硬化物は、使用する環境の湿度が変化しても安定して低い誘電正接を示す。

【0054】

【実施例】

以下に実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明する。

<合成例1>

反応容器に水1000ml、および水酸化ナトリウム20gを入れ、窒素気流中で、表1の合成例1の欄に示した量の芳香族モノヒドロキシ化合物と芳香族多価ヒドロキシ化合物とを投入し、ファードラー翼により毎分300回転で1時間攪拌した。次いで、30℃に保った反応容器に、塩化メチレン1000ml中に表1の合成例1の欄に示した量の芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物を溶解した溶液を15秒かけて滴下し、4時間攪拌を続けた。得られた混合液を静置分液して水相を除去し、残った塩化メチレン相を0.5%濃度の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄、および水相の除去を3回繰り返し、さらに、脱イオン水による洗浄と水相の除去を3回繰り返した。洗浄後の塩化メチレン相を400mlまで濃縮した後、ヘプタン1000mlを15秒かけて滴下した後、析出物をメタ

ノールにより洗浄し、ろ過、乾燥してポリエステル (A1) を得た。

【0055】

<合成例 2～5>

合成例 1 における、表 1 の合成例 1 の欄に示した量の芳香族モノヒドロキシ化合物、芳香族多価ヒドロキシ化合物、および芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物の代わりに、表 1 の合成例 2～5 の欄に示した量の芳香族モノヒドロキシ化合物、芳香族多価ヒドロキシ化合物、および芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物を使用した以外は合成例 1 と同様にして、ポリエステル (A2)～(A5) を得た。

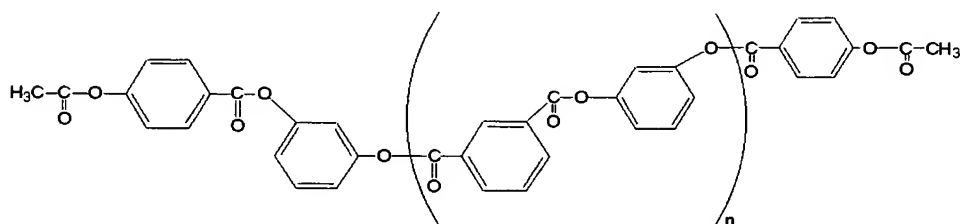
【0056】

<合成例 6>

反応容器にテトラヒドロフラン 400 ml を入れ、窒素気流中で、トリエチルアミン 11 g とレゾルシノール 5.1 g とを溶解させ、氷冷しながらイソフタル酸クロリド 5.1 g をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解した溶液を 30 分かけて滴下した。4 時間攪拌した後、p-アセトキシ安息香酸クロリド 19.9 g をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、溶液を 5% 濃度の炭酸ナトリウム水溶液中に注ぎ、析出物を吸引濾過、水およびメタノールで洗浄し、減圧乾燥して、下記式 (21) で表される、ポリエステル (H1) (数平均分子量 2900) を得た。

【0057】

【化 25】



(21)

【0058】

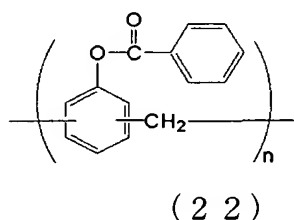
<合成例 7>

反応容器にピリジン 600 ml と、大日本インキ化学工業株式会社製ノボラッ

ク型フェノール樹脂「TD-2090」（ヒドロキシ基当量 105 g/eq）105 g、塩化ベンゾイル 140.6 g を入れ、窒素気流中、30℃で3時間反応させた。次いで、メチルイソブチルケトン 1500 ml を加えた後、脱イオン水で洗浄して、メチルイソブチルケトンを除去して、下記式（22）で表される、ポリエステル（H2）（数平均分子量 1300）を得た。

【0059】

【化26】



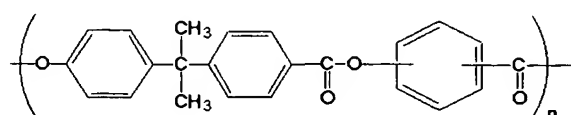
【0060】

<合成例8>

反応容器に水 1000 ml、および水酸化ナトリウム 20 g を入れ、窒素気流中で、ビスフェノール A 45.7 g、およびテトラブチルアンモニウムブロミド 1.2 g を溶解させた。30℃に保った反応容器に、イソフタル酸クロリド 32.5 g、およびテレフタル酸クロリド 8.1 g を溶解させた塩化メチレン溶液 1000 ml を30秒で滴下した。1時間攪拌した後、静置して分液し、水相を取り除いた。残った塩化メチレン相を0.5%濃度の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄、水相の除去を3回繰り返し、さらに、脱イオン水による洗浄と水相の除去を3回繰り返した。洗浄後の塩化メチレン相を400 ml まで濃縮した後、ヘプタン 1000 ml を15秒かけて滴下した後、析出物をメタノールにより洗浄し、ろ過、乾燥して、下記式（23）で表される、ポリエステル（H3）（数平均分子量 8600）を得た。

【0061】

【化27】



(23)

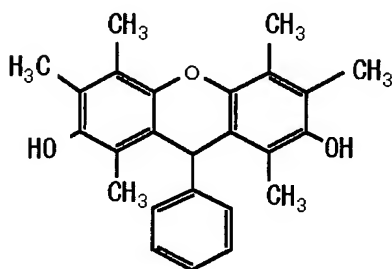
【0062】

<合成例9>

反応容器に、トルエン500gとエチレングリコールモノエチルエーテル200gの混合溶媒にトリメチルヒドロキノン152gを溶解した溶液を入れ、該溶液にp-トルエンスルホン酸4.6gを加えた後、ベンズアルデヒド64gを滴下して、水分を留去しながら120℃で15時間攪拌した。次いで、冷却して析出した結晶をろ別し、ろ液が中性になるまで繰り返し水で洗浄して、下記式(24)で表されるジヒドロキシベンゾピランを得た。

【0063】

【化28】



(24)

【0064】

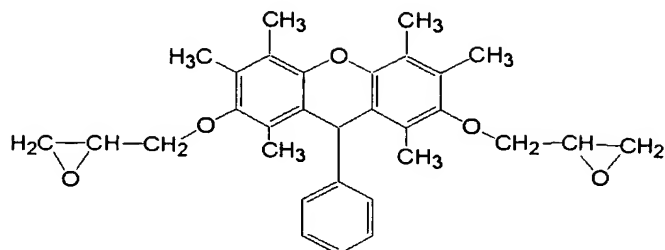
<合成例10>

反応容器に、上記合成例9で得られたジヒドロキシベンゾピラン187g、エピクロルヒドリン463g、n-ブタノール53g、およびテトラエチルベンジルアンモニウムクロリド2.3gを仕込み、窒素気流中で溶解させ、65℃の温度で共沸する圧力まで減圧した後、4%水酸化ナトリウム水溶液82gを5時間かけて滴下し、30分攪拌した。未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留して留去した後、メチルイソブチルケトン550gとn-ブタノール55gとを加えて得られた溶液に、10%水酸化ナトリウム水溶液15gを添加して80℃で2時間反応させ、反応物を水洗して下記式(25)で表されるベンゾピラン型エポ

キシ樹脂を得た。

【0065】

【化29】



(25)

【0066】

【表1】

表1 ポリエステルの合成例(合成例1～5)

ポリエステル合成	組成(質量[g])	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
		A1	A2	A3	A4	A5
芳香族多価カルボン酸の 酸ハロゲン化物	インフタル酸クロリド	20.3	32.5	20.3	20.3	20.3
	テレフタル酸クロリド	20.3	8.1	20.3	20.3	20.3
芳香族モノヒドロキシ化合物	α -ナフトール	3.6		5.2		5.2
	β -ナフトール		5.2			
	o-フェニルフェノール				6.2	
芳香族多価ヒドロキシ化合物	DCPDDP	61.9	60.0			30.0
	DHDBP			68.1		
	DHDN				52.0	
	BPFL					31.9
n(ポリエステル繰り返し単位数)		15	10	10	10	10
数平均分子量(ポリスチレン換算)		5100	4340	2470	3160	4200

【0067】

表1中に示した芳香族多価ヒドロキシ化合物は、各々下記を表す。また、表1中の数値は質量(g)を表す。

DCPDDP: 日本石油株式会社製ジシクロペンタジエニルジフェノール「DPP-6085」(式(11))においてkの平均値が0.16である芳香族多価ヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量165 g/e q)

DHDBP: ジヒドロキシベンゾピラン(式(12))におけるYがフェニル基で置換されたメチレン基であり、n、mが共に3である、合成例9で得られた式(14)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量187 g/e q)

DHDN: 東京化成工業株式会社製ジヒドロキシジナフタレン (式 (13)) で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量 143 g/e q

BPFL: 新日鐵化学株式会社製ビスフェノールフルオレン (式 (14)) で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量 175 g/e q

【0068】

<実施例 1～5>

合成例 1～5 で得られたポリエステル A 1～A 5 を硬化剤として、これとエポキシ樹脂、硬化促進剤、および溶媒を表 2 に示す組成で 25°C で混合し、ワニスを調製した。調製したワニスをアルミニウムシャーレ上に塗布し 120°C で溶媒除去した後、 170°C のホットプレートで半硬化 (B ステージ化) させた。次いで、アルミニウムシャーレ上から半硬化塗膜を剥がし取り粉末化し、該粉末を 170°C 、 3 MPa の条件で 1 時間加圧プレス、次いで、 190°C 、 133 Pa の条件で真空乾燥器中 10 時間熱硬化させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。

【0069】

<比較例 1～5>

合成例 6～8 で得られたポリエステル H 1～H 3、アジピン酸ジ (ニトロフェニル) エステル、およびメチルテトラヒドロ無水フタル酸を硬化剤として用い、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、および溶媒を表 3 に示す組成で混合し、ワニスを調製した。調製したワニスをアルミニウムシャーレ上に塗布し 120°C で溶媒除去した後、 170°C のホットプレートで半硬化 (B ステージ化) させた。次いで、アルミニウムシャーレ上から半硬化塗膜を剥がし取り粉末化し、該粉末を 170°C 、 3 MPa の条件で 1 時間加圧プレス、次いで、 190°C 、 133 Pa の条件で真空乾燥器中 10 時間熱硬化させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。

【0070】

実施例 1～5、および比較例 1～5 で得られたエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度 (T_g)、誘電特性、線熱膨張係数、はんだ耐熱性を下記の方法で測定、および試験した結果を表 2～3 に示した。

【0071】

(ガラス転移温度 (T_g) の測定)

セイコー電子工業株式会社製粘弾性スペクトロメータ「DMS 200」により、1 Hzにおける $\tan \delta$ のピーク値の温度をガラス転移温度として測定した。

【0072】

(誘電特性の測定)

JIS-C-6481に準拠した方法により、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「HP 4291B」により、絶乾後23℃、湿度50%の室内に24時間保管した後のエポキシ樹脂硬化物、および121℃、2時間のプレッシャークッカーテストによる吸湿試験後のエポキシ樹脂硬化物の1 GHzでの誘電率および誘電正接を測定した。

【0073】

(線熱膨張係数)

セイコー電子工業株式会社製熱・応力・歪測定装置「TMA/SS120C」により、30～50℃まで変化させた際のエポキシ樹脂硬化物の線熱膨張係数を測定した。

【0074】

(半田耐熱性試験)

JIS-C-6481に準拠した方法により、300℃の半田浴に120秒間浸漬したエポキシ樹脂硬化物の状態を目視により評価した。目視により、膨れ、割れなどがないものを○、膨れ、割れなどが発生したものを×とした。

【0075】

【表 2】

表2 エポキシ樹脂組成物の各成分配合量および硬化物の評価 (実施例1~5)

成分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
エポキシ樹脂	EPICLON HP-7200H	100	20	100	100	
	EPICLON N-695					100
	ベンゾピラン型エポキシ樹脂		80			
硬化剤	重縮合体 A1	49				
	重縮合体 A2		50			
	重縮合体 A3			54		
	重縮合体 A4				45	
	重縮合体 A5					66
硬化促進剤	2E4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	
	DMAP					0.5
溶媒	1,3-ジオキソラン	160		180	180	200
	トルエン		170			
評価結果	ガラス転移温度 (°C)	170	178	169	182	196
	誘電率 (1GHz)	2.85	2.86	2.97	2.98	2.92
	誘電正接 ($\times 10^{-4}$, 1GHz)	31	29	38	36	43
	吸湿後誘電率 (1GHz)	2.86	2.87	3.02	3.01	3.06
	吸湿後誘電正接 ($\times 10^{-4}$, 1GHz)	34	34	45	45	56
	線熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$, 1/°C)	56	52	52	51	50
	はんだ耐熱性	○	○	○	○	○

【0076】

【表 3】

表3 エポキシ樹脂組成物の各成分配合量および硬化物の評価（比較例1～5）

成分		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂	EPICLON HP-7200H	100		100	100	100
	EPICLON N-695		100			
硬化剤	ポリエステル H1	42				
	ポリエステル H2		93			
	ポリエステル H3			65		
	アジピン酸ジ(ニトロフェニル)エステル				70	
	メチルテトラヒドロ無水フタル酸					30
硬化促進剤	2E4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
溶媒	1, 3-ジオキソラン	500	300	400	400	300
評価結果	ガラス転移温度 (°C)	153	182	185	88	171
	誘電率 (1GHz)	3.05	3.29	2.94	3.38	3.36
	誘電正接 ($\times 10^{-4}$, 1GHz)	91	125	104	111	116
	吸湿後誘電率 (1GHz)	3.10	3.43	3.08	3.55	3.61
	吸湿後誘電正接 ($\times 10^{-4}$, 1GHz)	124	188	152	273	224
	線熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$, 1/°C)	57	55	56	88	51
	はんだ耐熱性	○	○	○	×	○

【0077】

表2～3中に示したエポキシ樹脂、および硬化促進剤は各々下記を表す。また、表2～3中の数値は質量（g）を表す。

EPICLON HP-7200H：大日本インキ化学工業株式会社製ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量280 g/eq）

EPICLON N-695：大日本インキ化学工業株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量225 g/eq）

ベンゾピラン型エポキシ樹脂：合成例10で得られた、式（25）で表されるベンゾピラン型エポキシ樹脂（エポキシ当量265 g/eq）

2E4MZ：2-エチル-4-メチルイミダゾール

DMA P：4-ジメチルアミノピリジン

【0078】

表2～3から明らかなように、比較例に示したエポキシ樹脂硬化物では、1 GHzで 5.0×10^{-3} 以下の低い誘電正接と、ガラス転移温度が160℃以上の高い耐熱性の両特性を兼備できなかった。これに対し、ポリエステル(A)を含有する本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、1 GHzで 5.0×10^{-3} 以下の低い誘電正接を有し、吸湿にともなう誘電正接の変化も小さい。また、160℃以上の高いガラス転移温度を有し、加熱にともなう寸法変化もほとんどみられない。さらに、300℃の半田浴への浸漬によっても膨れ、割れが生じない。さらに、ワニス調整時に必要な溶媒の量が少なく溶解性に優れることがわかる。

【0079】

【発明の効果】

本発明においては、分子鎖末端にアリールオキシカルボニル基を有する、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステル(A)をエポキシ樹脂組成物の硬化剤とすることで、硬化時に極性の高いヒドロキシ基が生成せず、誘電正接の低いエポキシ樹脂硬化物が得られる。該硬化物は吸湿にともなう加水分解により誘電正接を増加させる低分子量のカルボン酸が遊離せず、高湿度条件下においても低い誘電正接を示す。また、分子鎖内部にもエポキシ基に対して反応活性を持つエステル結合を有するため、該ポリエステル(A)をエポキシ樹脂の硬化剤として使用すると、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が高くなり、ガラス転移温度が高く、耐熱性に優れた硬化物が得られる。さらに、芳香族多価ヒドロキシ化合物残基が式(1)～(4)で表される、嵩高い芳香環や脂環式構造を分子内に複数有する基であることから、得られるポリエステル(A)の分子鎖の結晶化が抑えられ、該ポリエステル(A)は有機溶媒中への溶解性に優れ、該ポリエステル(A)を含有するエポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解させる際や、ワニスを調整する際には、使用する溶媒量が少量でよい。

【0080】

芳香族多価カルボン酸として、一般式(15)～(17)で表される芳香族多価カルボン酸から得られるポリエステル(A)は、各種溶媒に対し優れた溶解性

を示す。さらに、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物を使用して得られるポリエステル (A) は、より優れた溶解性を示す。また、一般式 (18) ~ (20) で表される芳香族モノヒドロキシ化合物を使用したポリエステル (A) を硬化剤としたエポキシ樹脂組成物からは、低い誘電正接を示すエポキシ樹脂硬化物が得られる。

【0081】

本発明に使用するポリエステル (A) の数平均分子量を 550 ~ 7000 とした場合には、エポキシ樹脂とポリエステル (A) との架橋反応が十分に進行し、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が高くなり、ガラス転移温度が高く、耐熱性に優れたエポキシ樹脂硬化物が得られる。

【0082】

また、ガラス転移温度が 160℃ 以上であり、かつ、1 GHz における誘電正接が 5.0×10^{-3} 未満である本発明のエポキシ樹脂硬化物は、鉛フリーの半田加工に耐えうる耐熱性を有し、かつ、高周波通信用絶縁材料に要求される十分に低い誘電正接を有する。さらに、吸湿による誘電正接の変化率が 40% 以下である本発明のエポキシ樹脂硬化物は、高湿度条件下においても特性の変化が小さく、半導体封止剤などの絶縁材料用途に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いガラス転移温度と低誘電正接を有するエポキシ樹脂硬化物、および該硬化物を与える溶媒溶解性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 分子鎖末端にアリールオキシカルボニル基を有し、芳香族多価カルボン酸残基と嵩高い構造を持つ芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルをエポキシ樹脂の硬化剤として使用する。該ポリエステルの分子鎖を形成する全てのエステル結合が架橋点となり得るため、硬化物は高い架橋密度を有し、硬化時に極性の高いヒドロキシ基を形成することがないため硬化物は高いガラス転移温度と低誘電正接とを有する。さらに、該硬化物は架橋点のエステル結合が加水分解されても低分子量のカルボン酸が遊離せず、高湿度下でも低誘電正接を示す。また、ポリエステルが嵩高い構造を有するため分子鎖の結晶化が抑えられ、該ポリエステルを含有するエポキシ樹脂組成物は溶媒溶解性に優れる。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 7 6 7 2
受付番号	5 0 2 0 1 6 4 9 9 0 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 7 6 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 板 橋 区 坂 下 3 丁 目 3 5 番 5 8 号

氏 名

大 日 本 イ ン キ 化 学 工 業 株 式 会 社